

EPDM 과 아크릴고무의 내열성과 배합에 대하여

金 駿 洙*

I. 序 言

EPDM이 개발된 이래 오늘에 이르기 까지 수요가 비약적으로 신장되었으며 클로로프렌고무나 아크릴로니트릴고무를 능가하는 위치를 점하게 되었다. 이는 EPDM의 우수한 특성 때문인 것으로서 예를 들면 내열성, 내후성, 내오존성, 내약품성등의 특성이 사용실적이 늘어나는데 따라 일반에게 널리 인식되는 한편 가공성을 중심으로 하는, 끊임없는 품질개선을 이룩한 결과 오늘날과 같은 적극적인 사용의 결실을 얻은것이라고 본다.

내열성은 EPDM의 가장 뛰어난 특성의 하나로서 내열성에 대한 것 만도 여러가지 경우에 대하여 보고된 것이 많다. 여기에서는 이와 같은 여러가지 보고 가운데 EPDM의 실용에 있어서 기본이 되는 사항을 모아 소개하기로 한다.

한편 아크릴고무는 150°C 이상의 고온분위기에 견딜 수 있으며 불소고무와 실리콘고무에 다음가는 내열성 합성고무이다. 또 엔진유나 기어유등의 윤활유에 대한 내성도 뛰어나며 내열성이나 내유성이 요구되는 공업 부품이나 기기부품 분야에서 예를 들면 각종 시일재, 팩킹, 가스켓, 호오스 기타 일반 성형품등의 용도에 사용되고 있다.

아크릴고무는 1948년 B. F. Goodrich社에서 처음으로 기업화된 이후 서서히 수요량이 증가하여 1979년에는 연간 생산량이 세계에서 약 4,500톤(메이커: American Cyanid, B. F. Goodrich, Montedison, 니혼

오일시일(니혼맥트론), 니혼지은, 도아페인트, du pont)으로 추정되는 시장을 확보하게 되었다. 또 근년에 자동차 산업을 위시하여 전기전자, 항공우주등의 각종 산업을 중심으로 여러가지 기기의 고성능화, 콤팩트화, 경량화, 사용조건의 가혹화 및 메인テナンス 싸이클의 연장등 열적 안정성의 필요성이 점점 커져서 고무재료에 대한 요구물성도 더욱 엄하여지고 있다. 예를 들면 자동차의 배기가스 규제대책의 실시는 각종 정화장치의 설치등 환경온도의 상승을 수반하게 되고 특히 내열성을 주체로 하여 내유, 내후, 내오존, 내저온성 등의 제특성에 대한 복합적인 개선향상이 강하게 요구되고 있으며 이러한 점에서 내유, 내열성 합성고무로서의 아크릴고무는 앞으로 성장이 계속될 것으로 기대되는 바이다.

II. 내열성 평가방법

1. 내열성의 의의

가황고무의 내열성은 첫째 고온에서의 물리적 구조변화와 둘째 고온에서의 화학적 구조변화라고 하는 두 가지 요인에서 생기는 가황고무 특성의 변화로서 크게 들 수 있다. 전자는 주로 폴리머 접도의 온도의존성에 좌우되는 것이며 폴리머의 결정성, Van der Waal's力, 수소결합등 폴리머의 2차적 결합력에 관계되는 것이다. 즉 고온에서 생기는 구조변화는 저온으로 되 돌리면 다시 초기의 특성에 매우 가까운 특성을 재현시키는 소위 可逆的 구조변화이다.

여기에 비하여 후자는

① 열에 의한 폴리머 분자의 분해 및 재결합

* 洪陵機械工業會社

② 산화에 의한 폴리머 분자의 분해 및 재결합

③ 폴리설파이드 결합의 解離, 모노설파이드 결합화 등 고온에서 폴리머 구조나 가교구조가 화학적으로 변화하는 것으로서 이 변화는 非可逆的 구조변화이다. 이 구조변화는 “내열노화성”이라고 평가되어 전자의 “고온하의 특성”과 구별 평가되고 있다. 일반적으로 내열성이라고 하는 것은 이 내열노화성을 뜻하며 여기에서 기술하는 내열성도 내열노화성에 한정하는 것으로 한다.

2. 내열성의 평가방법

내열성을 평가하는 방법으로서는

- 첫째 인장물성 측정
- 둘째 압축영구줄음을 측정
- 세째 응력완화 측정
- 네째 산소흡수속도 측정
- 다섯째 열중량분석(TGA)

등을 들 수 있다.

(1) 인장물성

열노화전후의 인장물성을 비교하므로써 화학적 구조변화를 파악하는 방법으로서 가장 일반적인 평가 방법이다. 이 시험방법에 대하여는 각국 표준규격의 시험방법에 규정되어 있으며 시험편의 노화는 내부의 공기가 自然對流에 의하여 치환되는 그라스튜브에서 시키며 최근에는 한층 엄격한 조건하에서의 노화방법으로서 공기를 강제순환 시키는 gear oven 법이 일반화되고 있다. 이 방법은 열가소성 플라스틱에도 이용되고 있다.

내열성의 평가는 얻어진 측정치는 기준으로

- ① 열노화전의 특성치에 대한 열노화후의 특성치의 相對值 즉 잔유율이나 변화율.
- ② 열노화에 의하여 신장율등 특성의 절대치 또는 상대치가 일정한 값에 도달하는 노화온도나 노화시간을 구하여 실시한다.

최근에는 그림 1에서 보는 바와 같이 破斷에너지이 觀點에서의 평가도 이루어 지고 있다. Auda 등은 近似的으로 인장장도(T_B)와 신장율(E_B)을 써서

$$(TE)_B = \frac{\text{열노화후의 } (T_B \times E_B)}{\text{열노화전의 } (T_B \times E_B)}$$

를 구하는 한편 그림 2에서 보는 바와 같이 열노화후의 $T_B \times E_B$ 값으로서 $35 \text{ kg/cm}^2 \times 100\%$ 를 써서 얻어

지는 값, 臨界破斷에너지比 $((TE)_C)$

$$(TE)_C = \frac{35 \text{ kg/cm}^2 \times 100\%}{\text{열노화전의 } (T_B \times E_B)}$$

에 도달할 때까지의 노화시간을 노화온도와 함께 구하고 있다.

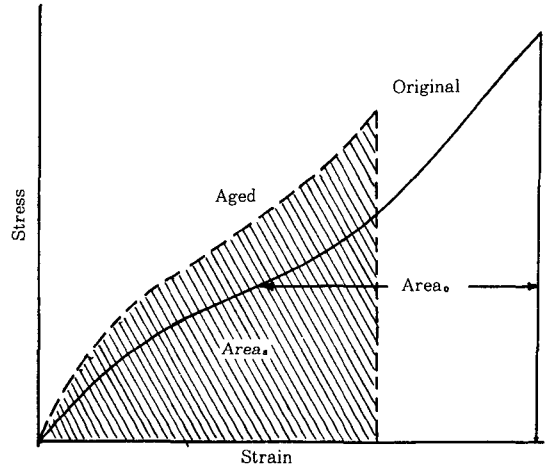


그림 1. 熱老화 전후의 S-S곡선과 破斷에너지

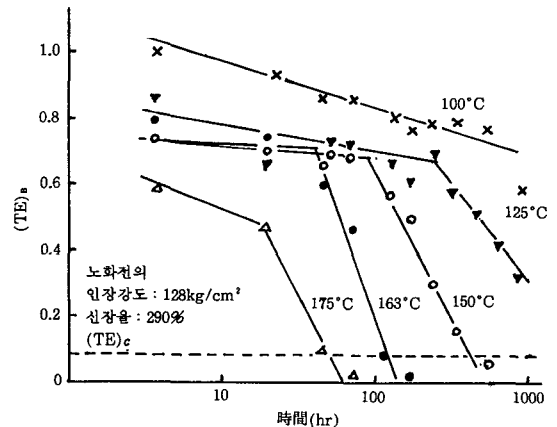


그림 2. $(TE)_B$ 에 의한 EPDM의 내열성과 $(TE)_C$

(2) 압축영구줄음표

팩킹, 카스켓, 시일용스폰지등 압축상태에서 사용되는 고무제품의 내열성에 대하여 배어 놓을 수 없는 평가방법이다. 최근에 와서 요구가 점점 엄격하여짐에 따라 시험조건은 고온, 장시간의 경향으로 흐르고 있다.

(3) 應力緩和

고온하에서 일정 伸張時의 應力의 시간변화를 측정하는 것으로서 시험편의 열노화가 經時的으로 파악되어 주로 架橋構造變化의 해명에 이용된다. 그러나 인장강도나 신장율의 특성이 얻어지지 않는 외에 한꺼번에 다량의 시료를 처리할 수 없으므로 인장강도나 압축영구줄임표에 의한 평가에 비하여 이용되는 빈도가 적다.

(4) 炭素吸收速度

고온하에서의 酸化劣化는 시료의 산소흡수속도에 크게 좌우된다. 그래서 산소가 소비되는 속도를 측정하므로써 내열성을 평가하는 방법이다. 그러나 酸化劣화된후의 가황고무 특성은 인장특성등 별도로 파악하여야 할 필요가 있기 때문에 별로 일반적으로 이용되지 않고 있다.

(5) 熱重量分析

加熱溫度를 서서히 올리면서 시료의 重量變化를 연속적으로 측정하면 어느 온도에서 폴리머 분자의 분해가 일어나 低分子量化하여 가스狀이 되기 때문에 重量이 급격히 감소한다. 이 현상을 이용하여 폴리머 分子構造의 내열성을 평가하는 방법이다. 그러나 실제의 가황고무 分子構造의 分解와 동시에 일어나고 있는 再結合의 파악이 안되는 결점이 있다.

(6) 기 타

기타 방법으로서 赤外線吸收스펙트럼에 의하여 주로 C=O의 吸收스펙트럼을 측정하는 방법이 있으나 이 방법은 생고무 또는 순고무 배합가황물에 대하여 적용되는 방법이며 카이본블랙 배합시료에서는 카이본블랙에 의하여 赤外光이 흡수되기 때문에 사용할 수가 없다. 최근에는 형광분석의 이용도 검토되고 있다.

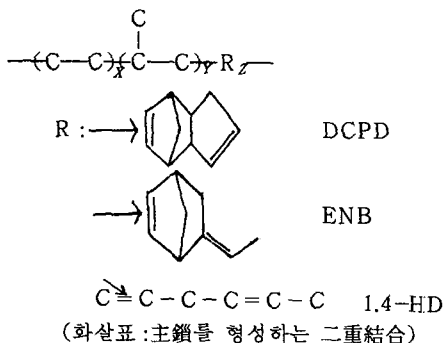
III. EPDM의 내열성

1. 다른 고무와의 비교

(1) 인장 특성

에틸렌프로필렌고무는 에틸렌과 프로필렌의 共重合體인 EPM과 에틸렌, 프로필렌 및 非共役 디엔構造를 가진 제 3 성분과의 共重合體인 EPDM으로 나누어진다. EPM은 폴리머 構造中에 전혀 불포화결합이 없기

때문에 가황은 과산화물가황 혹은 방사선가황으로 한정된다. 이에 비하여 EPDM은 ethylene norbornene (ENB), dicyclopentadiene(DCPD), 1,4-hexadiene(1,4-HD) 등의 非共役diene 구조를 가진 제 3 성분이 공중합 되어 있다. 그 결과 2개의 2重結合 가운데 1개는 ethylene, propylene과 결합하여 主鎖를 형성하지만 나머지 1개는 側鎖구 조중에 존재하고 있다. 따라서 天然고무(NR)나 SBR 등과 마찬가지로 가황도 가능하며 과산화물가황, quinoide가황, 樹脂가황, 방사선가황등도 용이하다. EPM, EPDM 어느 것이나 열노화 촉진작용을 가진 산소의 攻撃點의 不飽和二重結合이 主鎖에는 없다. 이 點이 耐熱性이 좋은 최대의 이유로 생각되며 耐오존성이나 내후성 등이 좋은 이유도 마찬가지이다.



내열성과 내유성의 양면으로 본 각종 합성고무의 위치를 들면 그림 3과 같다.

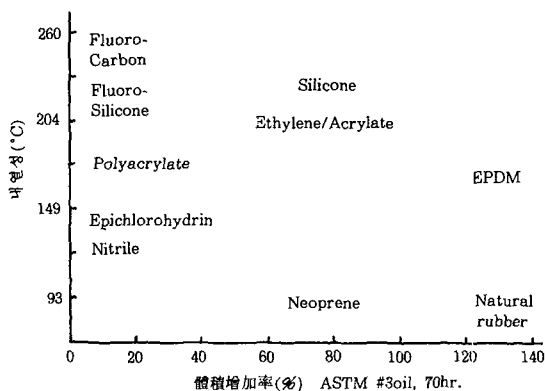


그림 3. 각종 고무의 耐熱性과 耐油性

EPDM은 NR, SBR, IIR, CR, NBR 들 보다 우수한 내열성을 가지고 있다. EPDM 보다 내열성이 우수한 고무로서는 epichlorohydrine고무(CHR) acryl고무(AR), Silicone 고무(Q), 불소고무(FKM) 등을 들 수 있으나 이들 고무는 어느것이나 EPDM에 비하여 값이 2배에서 부터 20배 까지 비싸고 거기에다 어떤 고무는 가황속도가 느리기 때문에 2차 가황을 해야 하거나 황에 의한 가황이 되지 않는 등의 결점을 가지고 있다. 한편 EPDM은 내유성이 떨어지는데 無機酸이나 알칼리, 아세톤, 저급알콜류, 글리콜류등의 극성물질에는 강하며 자동차의 브레이크액이나 부동액에 대하여도 강하기 때문에 브레이크 및 라디에터 관계의 호오스, 팩킹등에 사용되고 있다.

(2) 내열수성

고무제품의 내열수성을 추정하는 방법에 대하여는 최근 일본전기협회에서 “絶緣物の 使用温度의 上昇値를 決定하는 試驗法” 등이 발표된 바 있다. 이 방법은 複數의 온도조건으로 열노화시킨 시료의 인장물성을 측정하여 각 온도에서의 限界使用時間을 구하고 Arrhenius式을 기초로한 温度-壽命曲線을 작성하여 수명이 40,000 시간(4,6年)에 상당하는 온도를 구하는 것이다. 이 방법에 따라 측정한 예를 들면 그림 4와 같다. SBR의 75°C, IIR의 80°C에 비하여 EPDM은 황에 의한 가황으로서 100°C, 과산화물 가황에서는 110°C 前後의 우수한 내열성을 나타낸다.

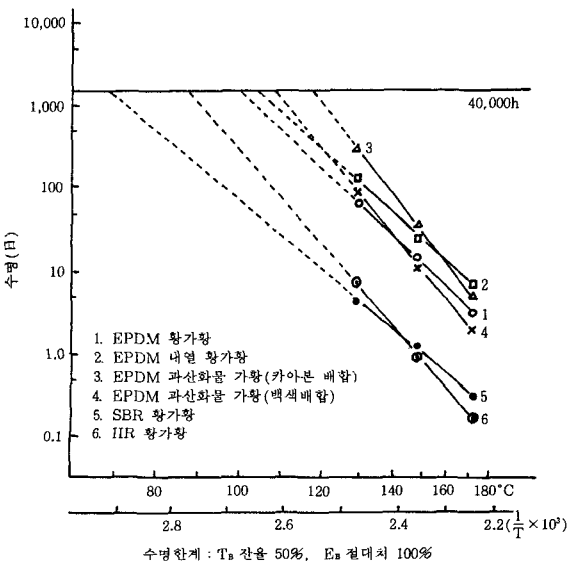


그림 4. 각종 고무의 温度~壽命의 관계

IV. EPDM의 구조와 내열성

내열성에 미치는 EPDM의 구조인자로서는

- ① 제 3 성분의 종류
- ② 제 3 성분의 량
- ③ 프로필렌 함량

을 들 수 있으며 기타 인자로서는 회분등을 들 수 있다.

1. 제 3 성분의 종류

제 3 성분이 다른 EPDM의 내열성을 들면 表 1과 같다.

DCPD type은 분자의 열분해속도에 비하여 재결합을 포함한 가교반응속도가 큰 硬化型에 속하며 인장강도의 殘留率이 큰 反面 신장율의 잔유율이 떨어지고 경도의 상승도 크다.

表 1. EPDM의 제 3 성분과 내열성

제 3 성분		DCPD	ENB	1,4-HD
백색 황가황	T _B 잔율 (%)	88	88	51
	E _B 잔율 (%)	48	48	65
	H _S 변화	+8	+4	+3
백색 과산화물 가황	T _B 잔율 (%)	64	57	軟化, 모 양이 부 서짐.
	E _B 잔율 (%)	42	62	
	H _S 변화	+4	+1	

150°C × 5일, 튜브식 노화시험

노화전의 가교구조에서는 DCPD Type이나 ENB type에 비하여 monosulfide 결합을 많이 함유한 1.4-HD type은 가교반응속도에 비하여 分子의 열분해속도가 비교적 크고 軟化型의 성질이 강하며 신장율의 잔유율이 우수한 반면 인장강도의 잔유율이 떨어지고 배합에 따라서는 경도가 현저하게 낮으며 때에 따라서는 고무제품의 形狀을 잃을 정도로 軟化되는 경우도 있다. ENB type은 DCPD type과 1.4-HD type의 거의 중간에 위치하고 있으며 가장 균형이 잡혀 있다고 할 수 있다. 또 가황속도가 兩者에 비하여 빠르고 고무제품 제조시의 생산성이 높기 때문에 가장 널리 사용되고 있다. 第 3 성분이 다른 EPDM의 應力緩和를 보면 그

림 5와 같으며 1.4-HD type 다음에 ENB type 의 순으로 分子切斷速度가 크다는 것을 알 수 있다.

한편 TGA에서의 重量變化 測定에 있어서는 측정시의 昇溫速度가 빠르고 分子切斷反應이 급격하게 일어나는 반면 재결합은 무시되는 일도 있어 각 type 마다 큰 차이는 없다. 또 酸素 흡수속도는 DCPD type이 크며 ENB type은 적다. DCPD type EPDM의 내열성에 미치는 산소의 영향을 보면 表2와 같다.

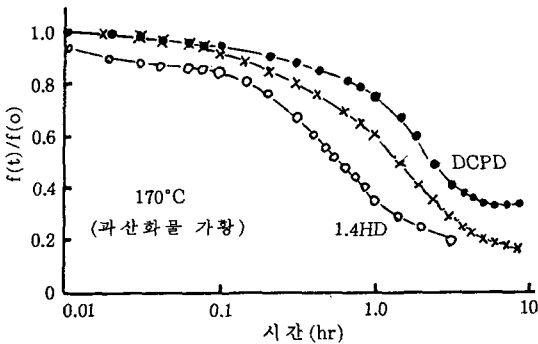


그림 5. 각종 에틸렌 프로필렌 고무의 應力緩和

表 2. EPDM의 내열성에 미치는 산소의 영향 (150°C노화)

	노화일수(日)	공기중 노화	질소중 노화
T_B 잔율(%)	10	88	93
	20	25	103
	40	*	99
E_B 잔율(%)	10	76	77
	20	15	73
	40	*	68
H_S 변화	10	+7	+3
	20	+17	+8
	40	*	+9

DCPD형 EPDM, 탈크배합 과산화물 가황, 공기중 노화는 튜브식.

*는 硬化되어 시험 불가능.

窒素中에서는 150°C×40일의 노화에서도 매우 우수한 특성이 유지되며 산소가 존재하지 않는 순수한 熱

만에 의한 노화에 대하여 EPDM은 일단 우수한 耐熱性を 나타내는 것을 알 수 있다.

2. 第3成分의 量

제3성분의 量이 많아짐에 따라 熟老化的 化學變化를 일으키는 反應點이 많아지며 내열성은 저하한다. 따라서 第3成分의 量은 적을수록 耐熱性は 좋으나 반면 극단으로 量이 적어지면 熱軟化型으로서의 성질이 강하여지는 한편 가황속도가 느려지며 가교밀도도 낮아지기 때문에 物性도 떨어진다. 가황고무의 물성이나 목적으로 하는 고무제품의 생산성등과 내열성의 균형이 잘 이루어 지도록 적당한 제3성분 量의 grade를 선택하는 것이 중요한 일이다.

3. Propylene 含量, 灰分

Propylene의 含量이 증가함에 따라 三級 카아본량이 증가하기 때문에 내열성은 저하하는 경향으로 있으나 보통 시판되고 있는 EPDM의 propylene 含量 범위에서는 별로 영향을 받지 않는다. 또 polymer 中이 灰分에 대하여도 주성분이 重合觸媒殘渣이기 때문에 회분이 많아지면 회분속의 금속에 의하여 熟老化的가 촉진되며 polymer의 내열성은 저하한다. 그러나 일반적인 polymer에서는 회분이 매우 적어서 耐熱性的의 면에서 문제시 할만한 것은 아니다.

V. EPDM의 耐熱配合

1. 加黃系와 내열성

각종 加黃系와 내열성의 관계를 보면 表3과 같다. 黃가황계는 신장율의 저하가 현저하다. 無黃가황계는 인장강도나 신장율 모두 양호하다. 기타 과산화물 가황계, quinoide가황계, 樹脂가황계는 신장율의 잔유율이 좋으나 인장강도의 저하가 크며 助劑 添加에 의한 改良이 필요하다.

자동차의 용도면에서 각종 가황계와 내열성의 관계를 검토한 예를 들면 表4와 같다.

웨더스트립등과 같이 별로 耐熱性이 요구되지 않는 용도에서는 황가황계가, 라디에터 호오스나 히터 호오스등과 같이 내열성이 요구되는 용도에서는 低黃가황

EPDM과 아크릴고무의 내열성과 배합에 대하여

表 3. EPDM의 가황계와 내열성

加 黄 系	黄	無黄	과산화물	quin-oide	樹脂	
T_B (kg/cm ²)	0 (日)	215	191	201	168	231
	1	215	212	150	151	192
	5	202	215	126	71	163
E_B (%)	0	400	605	440	430	180
	1	200	510	380	380	150
	5	150	405	315	290	120
H_S	0	76	70	64	80	82
	1	82	75	70	81	84
	5	84	79	71	80	85

튜브 노화온도 : 150 °C

제가. 브레이크패드 등 성능상 더욱 뛰어난 내열성과 低 압축영구줄음율이 요구되는 용도에서는 과산화물 가황이 사용된다.

2. 黄 및 無黄加黄

(1) 黄가황

黄가황에 따라 架橋構造에 스며드는 황은 架橋構造로서 주로 polysulfide 결합을 형성하는데 그 解離에 너지는 monosulfide 결합에 비하여 낮다. 거기서 熱老化가 진행됨에 따라 解離와 再結合을 반복하여 차츰 monosulfide 결합으로 변화한다. 따라서 황의 量이 적을수록 내열성은 좋다. 황의 量과 내열성의 관계를 보면 表 5와 같다.

表 4. EPDM의 대표적인 加黄系와 내열노화성

加 黄 系	(A) 黄 加 黄	(B) 低 黄 加 黄	(C) 過酸化 物 加 黄	(D) 過酸化 物 加 黄*5				
일반적 조합	thiazol thiuram thio 酸鹽	thiuram morpholine thio 酸鹽	Peroxide 架橋助劑 老化防止劑	左 同				
대표적 조합 *1	MBTS (DM) 1.0 TMTDS (TT) 1.5 ZDMDC (PZ) 1.0 황 1.5	TMTDS (TT) 3.0 DTDM (vulnocr) 2.0 ZDMDC (PZ) 2.0 ZDBDC (BZ) 2.0 황 0.5	DCP *2 2.8 Naugard 45 *3 1.0 사트머 SR-350 *4 2.0	左 同				
용 도 예	웨더스트립 오페리 윈드실 윈드실드 가스켓	라디에터 호오스 히터 호오스 에어 에미션 호오스 바쿰 튜브	브레이크 컵 브레이크 실 브레이크 붓쓰	마프러 핸거 絶緣端末 그로멧트				
내열노화성 (伸張殘率%)	노화시간 (hr)		노화시간 (hr)		노화시간 (hr)		노화시간 (hr)	
	70	168	70	168	70	168	70	168
노화온도	125 °C	70 61	86 79	100 100	100 100	100 100	100 100	
	150 °C	61 29	82 68	10 90	100 95	100 95	100 95	
	175 °C	36 脆化	60 15	80 20	97 45	97 45	97 45	

* 1 : () 안은 Soxinol 상당품
 * 2 : 100% 純度
 * 3 : diphenyl amine 置換體
 * 4 : trimethylol trimethacrylate
 * 5 : 내열용 EPDM 사용

表 5. 黃의 첨가량과 EPDM의 내열성

황 의 량 (phr)		0.25	0.50	0.75	1.50	2.0
100 °C × 30' 가황	M_{200} (kg/cm ³)	19	37	53	79	91
	T_B (kg/cm ³)	83	120	144	156	156
	E_B (%)	800	510	460	360	320
	H_S (쇼아 A)	63	67	67	68	70
150 °C × 28 일 노 화	T_B (kg/cm ³)	52	83	95	118	120
	(T_B 殘率%)	(63)	(70)	(66)	(75)	(77)
	E_B (%)	540	360	250	180	140
	(E_B 殘率%)	(67)	(70)	(54)	(50)	(44)
	H_S (쇼아 A)	78	82	84	84	86
	(H_S 변화)	(+15)	(+15)	(+17)	(+16)	(+16)
	압축영구줄음율(%) 100 °C × 70 ^{hr}	44	32	30	35	42

表 6. 低黃가황계와 내열성

		1	2	3
Soxinol	BZ	1.5	1.5	1.5
"	TT	0.5	0.5	0.5
"	TRA	0.5	0.5	0.5
"	M	3	-	-
"	CZ	-	3	-
"	MK	-	-	1.5
Antigepe	NBC	2	2	2
황		0.5	0.5	0.5
노 화 전	T_B (kg/cm ³)	186	181	176
	E_B (%)	370	350	320
	H_S (JIS - A)	77	79	78
150 °C × 168 hr 노 화	T_B (kg/cm ³)	204 (+ 10)	214 (+ 18)	200 (+ 14)
	E_B (%)	270 (- 27)	250 (- 29)	330 (+ 3)
	H_S (JIS - A)	81 (+ 4)	82 (+ 3)	80 (+ 2)
180 °C × 72 hr 노 화	T_B (kg/cm ³)	181 (- 3)	128 (- 29)	175 (0)
	E_B (%)	200 (- 46)	120 (- 66)	210 (- 34)
	H_S (JIS - A)	84 (+ 7)	83 (+ 4)	82 (+ 4)

() 안은 변화율% 또는 변화값

황의 증량에 따라 인장강도는 커지는데 내열성과 특히 신장율의 저하가 현저하다. 인장강도와 내열성의 균형을 유지하도록 황의 량을 결정하는 것이 중요하다.

(2) 無黃가황

내열성이 좋은 monosulfide 결합에 될 수 있는데로 가까운 架橋構造를 촉진제의 構造中에 들어있는 황을 이용하므로써 達成하려는 것이 無黃가황이다. 그러나 일반적으로는 表 6에서 보는 바와 같이 소량의 황

을 병용한 低黃가황이 널리 사용되고 있다.

3. 過酸化 物 加黃

黃가황계에 비하여 過酸化 物 加黃은 내열성이 뛰어난 뿐만 아니라 電氣絶緣材料에서 요구하는 전기특성이 좋고 銅汚染도 적기 때문에 電氣部品을 中心으로 사용되고 있다. 또 매우 뛰어난 低壓縮영구줄임율이 요구되는 패킹등의 용도에도 사용된다.

과산화물의 종류를 결정할 때에는 종류에 따라 각각 半減期가 다르며 가황시간이 다른점을 고려하고 또 냄새나 취급상의 안정성등도 배려하지 않으면 안된다.

과산화물 가황에 있어서는 架橋効率을 높여서 物性向上을 기하거나 과산화물의 ion 分解를 방지하여 radical 分解率을 높이기 위한 pH 調整, 내열성의 향상등을 목적으로 각종 助劑가 사용된다. 대표적인 架橋助劑로서는 황이나 dipentamethylene thiuram hexa sulfide 등의 황含有 화합물, p, p'-dibenzoil quinone dioxime 등의 oxime類, N, N'-m-phenylene bismaleimide 등의 maleimide類, ethylene glycol dimethacrylate 등의 methacryl 酸 ester類 등을 들 수 있다. 과산화물 가황에 있어서 助劑로서 사용되는 황은 일반적으로 0.5 phr 이하로 매우 적다. 황 및 황 함유 화합물은 물성면에서는 우수하지만 내열성면에서는 다른 助劑가 바람직하다. 이들 oxime, methacryl 酸 ester은 종류에 따라서 官能基數가 다르

다. 일반적으로 官能基數가 많은 것 예컨대 ethylene glycol dimethacrylate에 비하여 tetra ethylene glycol, dimethacrylate 쪽이 내열성이 좋다.

4. Process oil의 영향

미가황고무의 流動性을 높여서 加工性을 좋게 하거나 가황고무의 경도를 낮추거나 할 목적으로 프로세스 오일이 사용된다.

열노화가 일어나는 高溫下에서는 이들 process oil의 高揮發性 성분이 일부 蒸散하여 가황고무의 특성을 변화시킨다. 각종 process oil과 내열성의 관계를 들면 表 7과 같다.

일반적으로 粘度가 높은 oil일수록 高揮發性 성분이 적고 따라서 重量變化도 적으며 인장물성의 변화도 적다. process oil을 사용하기 위한 결정을 할 때에는 이와 같은 점과 폴리머와의 相溶性을 고려할 필요가 있다. EPDM에 대하여는 aromatic系 oil에 비하여 paraffine系나 naphthene系 oil이 相溶性이 좋으며 일반적으로 相溶性과 내열성의 양면에서 高粘度naphthene系 oil이 적합하다.

5. 노화방지제

EPDM은 내열성이 뛰어난 고무이지만 거기에는 노화방지제나 할로겐함유 화합물등을 사용하므로써 내열

表 7. 프로세스 오일의 종류와 내열노화성

150 °C × 72 시간 가열후

오 일	종 류	오일점도 [C.S.] 98.9 °C	가황고무 무게변화 (%)	오일* 휘발분 (%)	T _B (kg/cm ²) 변화율 (%)	E _B (변화율) (%)	H _S (JIS-A) 변화값
파라핀 계	Sonic P - 200	5.37	9.6	86	140 (-13)	240 (-38)	74 (+4)
	P - 300	9.62	7.2	65	178 (+1)	290 (-29)	76 (+5)
나프텐 계	R - 50	4.10	12.2	109	149 (-10)	280 (-32)	75 (+5)
	R - 200	6.90	8.8	79	152 (-11)	270 (-39)	73 (+3)
	R - 1000	19.42	6.3	57	163 (-4)	270 (-37)	74 (+4)
아로마틱 계	X - 50	3.40	11.8	106	163 (+2)	260 (-40)	73 (+5)
	X - 100	10.46	11.4	103	162 (+3)	250 (-38)	75 (+6)
	X - 140	31.7	7.8	70	165 (0)	260 (-41)	75 (+5)
	X - 200	69.6	6.3	48	170 (+6)	300 (-33)	78 (+8)

* 휘발분을 전체 오일로 생각했을 때의 오일배합량에 대한 휘발량의 비

성을 더욱 향상시킬 수 있다.

노화방지제 가운데는 가황을 저해하는 것이 있다. 가황저해가 적고 노화방지효과가 큰것으로서는 trimethyl dihydro quinoline의 중합체(RD), 2-mercaptobenzo imidazole(MB), dibutyl dithio carbamine(酸니켈(NBC) 등을 들 수 있다. 최근에는 gear oven에서 170°C×1週間이라는 엄한 조건하에서도 뛰어난 내열성을 갖는 방법으로서 노화방지제를 다량 사용하는 효과가 주목되고 있다.

MB/RD의 增量효과를 보면 그림 6 과 같다.

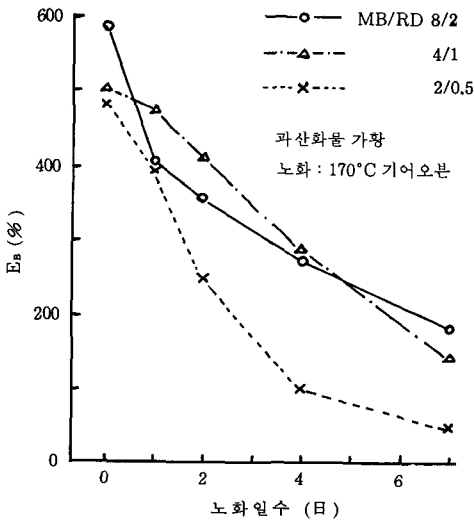


그림 6. MB/RD 增量과 내열성

또 hypalon 등저 halogen 함유 폴리머의 첨가 또는 halogen 함유 폴리머가 三酸化안티몬의 併用도 효과가 있다. 클로르왁스라는 有機할로젠 화합물에 다량의 phenol계 노화방지제를 병용하는 방법에 대하여도 보고된 것이 있다. 한편 금속산화물로서는 일반적으로 ZnO가 사용되는데 내열성 면에서는 CdO, PbO, MgO등이 좋다는 보고도 있다.

6. 充填劑量

충전제를 증량하면 가공성면에서 process oil의 증량이 뒤따르게 되며 그 결과 내열성은 떨어진다. 내열성면에서 가장 적합한 충전제량의 예를 들면 表8과 같으며 가장 적합한 충전제의 량은 EPDM의 grade, 충전제의 종류 가황제의 종류나 量등 배합에 따라서 좌우된다.

表 8. 충전제량과 내열성

EPDM 함량 (%)	54	39	25	19	15
EPDM	100	100	100	100	100
산화아연	5	5	5	5	5
스테아르산	1	1	1	1	1
TMTD	3	3	3	3	3
DTDM	2	2	2	2	2
ZDMC	3	3	3	3	3
ZDBC	3	3	3	3	3
황	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
N-650 카아본	25	50	100	150	200
N-774 카아본	20	40	80	120	160
교점도 파라핀계 오일	25	50	100	150	200
160°C×15 분가황	T_B (kg/cm ²) 134	143	128	95	72
	E_B (%) 405	410	270	165	155
(TE) _c 도달시간(hr)	150°C 400	470	530	430	280
	175°C 60	75	80	64	42

충전제의 량을 바꾸지 않고 내열성을 향상시키기 위하여는 process oil을 polybutene 등의 저분자량 폴리머나 반응성 연화제로 일부 대체하거나 저분자량(低무우니점도)의 EPDM을 사용하므로써 process oil를 감소시키는 등의 방법이 있다.

VI. 아크릴고무의 구조와 성질

1. 아크릴고무의 分子設計와 특징

현재 시판되고 있는 아크릴고무는 주성분 monomer의 구조에 따라 acrylate系(ACM) 및 ethylene acrylate系(E/A)의 2종으로 분류할 수 있는데 원료 monomer의 group구성을 검토해 보면

(A) 주성분 monomer 성분

(B) 架橋 site monomer 성분

(C) 가공성, 물성개선 monomer 성분

에서 (A)-(B) 二元 또는 (A)-(B)-(C) 三元 構成의 형태(랜덤공중합)로 각각 分子設計 되어 있다. 현재 시판되고 있는 각 grade에 대하여 주성분 monomer 構成 및 架橋 site의 종류를 들면 表9와 같다. 여기서 表가운데 構成成分 monomer 구성은 각 메이커에서 발표되지 않은 것들이 많기 때문에 蝦名등이 각 폴

表 9. 市販되고 있는 아크릴 고무의 종류

메이커	상품명	내한성 클래스	주성분 모노머 구성	가교 사이트
American Cyanamide	Cyanacryl R	표준	EA	活性鹽素基
	Cyanacryl L	내한	EA - BA	
	Cyanacryl C	내한	EA - BA - MEA	
	Cyanacryl K	초내한-비내유	BA	
B.F. Goodrich	Hycar 4041	표준	EA	活性鹽素基
	Hycar 4042	내한	EA - BA - MEA	
	Hycar 4043	초내한	MEA - BA	
	Hycar 4051	표준	EA	미발표
	Hycar 4054	초내한-비내유	BA	
Montedison	Eraprim AR - 153	표준	EA	미발표
	Eraprim AR - 152	내한	EA - BA	
일본오일실 (일본펙트론)	Noxtite A - 1095	표준	EA	CEVE*鹽素基
	Noxtite PA - 212	내한	EA - MEA - BA	
	Noxtite A - 5098	표준	EA	에폭시基
	Noxtite PA - 312	내한	EA - BA - MEA	
	Noxtite PA - 301	표준	EA	活性鹽素基
	Noxtite PA - 401	표준	EA	
	Noxtite PA - 402	내한	EA - BA - MEA	
	Noxtite PA - 501	표준	EA	미발표
	Noxtite PA - 502	내한	EA - MEA - BA	
일본지은	Nipol AR - 31	표준	EA	에폭시基
	Nipol AR - 32	내한	EA - BA - MEA	
	Nipol AR - 42	내한	EA - BA - MEA	
동아페인트	Toaacron AR - 601	표준	EA	에폭시基
	Toaacron AR - 740	내한	EA - BA - MEA	
	Toaacron AR - 760	내한	BA - MEA	
du pont	Vamac B-124 (N-123)	초내한-비내유	에틸렌 - MA	카르복실基

* CEVE : 2 - Chloroethyl vinyl ether

리머에 대하여 赤外스펙트로 및 熱分解가스크로 해석에 의하여 추정된 것이다.

아크릴고무의 주성분 monomer는 ACM에서는 acryl酸 alkyl, acryl酸 alcoxyalkyl 등에서 또 E/A에서는 ethylene과 acryl酸 alkyl과의 組合이 선택되어 종류가 아크릴고무의 기본적인 성질을 지배한다. 가장 크게 영향을 미치는 것은 내유성과 저온특성과의 균형인데 기타 기계적강도나 열적안정성 그리고 가공성(점착) 등에도 영향을 미친다. ACM에서는 저온특성

레벨 T_B (기본배합)가 $-10 \sim -20^\circ\text{C}$ 인 소위 “표준 grade”에 대하여 보면 시판품의 대부분이 acryl酸 ethyl (EA) 일변도인데 비하여 $T_B - 20^\circ\text{C}$ 이하가 요구되는 “耐寒grade” “超耐寒 grade”에서는 EA, acryl酸 n-butyl (BA), acryl酸 2-methoxyethyl (MEA)의 3종 중에서 내유성과의 바런스를 고려하여 보통 2종 이상의 monomer가 병용되고 있다. 한편 E/A에서도 이 바런스는 ethylene과 acryl酸 methyl (MA)의 공중합 비율에 따라서 정해진다.

특히 최근 미국에서는 $T_b - 30^\circ\text{C}$ 이하의 “超耐寒grade”의 시판이 이루어져 ACM 3종, E/A 2종등 5 grade를 헤아리는데 이들은 공통적으로 polymer가 너무 유연하여 가공성이 떨어지고 또 粘着性도 강하며 기계적강도가 낮은 등의 문제점이 있는 이외에 어떤 종류의 것은 高價, 耐熱性의 低下, 耐油性의 劣化 등의 難點도 있어서 시장에서는 아직 일반화되지 못하고 있는 실정이라고 한다.

주성분 monomer의 종류와 내열성의 관계도 중요하다. acry酸ester의 여러가지 組合에 대하여 175°C 의 공기중에서의 應力緩和曲線을 보면 그림 7과 같다. 여기에서 熱老化舉動은 EA < BA < MEA < EEA(acry酸 2-ethoxyethyl)의 방향으로 硬化劣化性(架橋)이 강하여지는 것을 알 수 있다.

시판의 아크릴고무에는 거의 어떤 架橋site monomer가 공중함되어 있으며 (보통 1~5 重量%) polymer 側鎖에 分希된 官能基의 반응성을 이용하여 각각 효과있는 가황되는 시스템으로 되어있다. 아크릴고무에서는 이 架橋site의 종류와 가황제와의 組合은 가황특성, 가황물성, 耐스코치성(가공안정성, 저장안정성) 뿐만 아니라 내열노화성, 압축영국줄음을 등이 내열성 요소에도 크게 영향을 미치므로 중요하다. 가황제의 종류에 따른 形成되는 架橋結合의 형태가 각각 달라지기 때문에 특히 열적안정성에는 영향이 생기기 쉽다. 그림 8 및 그림 9는 架橋site의 종류가 같아도 사용

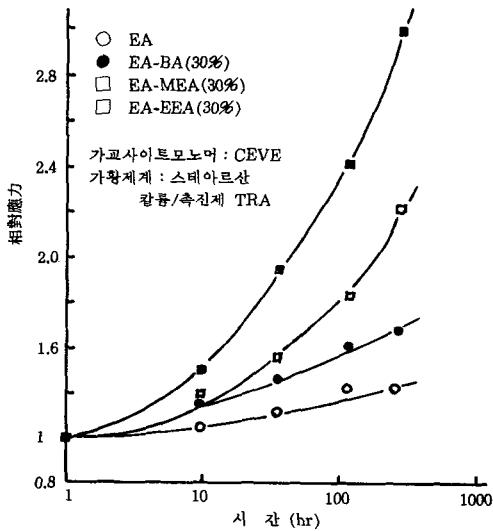


그림 7. 아크릴고무의 主成分 모노머구성과 應力緩和 특성 (175°C , 공기중, 斷續)

하는 가황제의 종류에 따라서 熱老化舉動에 차이가 있다는 것을 나타내고 있다.

다음에 加工性과 物性改善 monomer 성분인데 이에 대하여는 각 메이커의 know how에 속하기 때문인지 잘 알려져 있지 않으나 특히나 문헌등에 따르면 acrylonitrile에 의한 내유성, 기계적 물성의 개선, 스티렌에 의한 인장물성의 개선, polyene monomer에 의한 가공성과 압축특성의 개선, 低分子量 polybutadiene에 의한 내열노화성의 개선, perfluoro alkyl acrylate에 의한 내수성, 내약품성, 내열성의 개선등의 예를 들 수 있다.

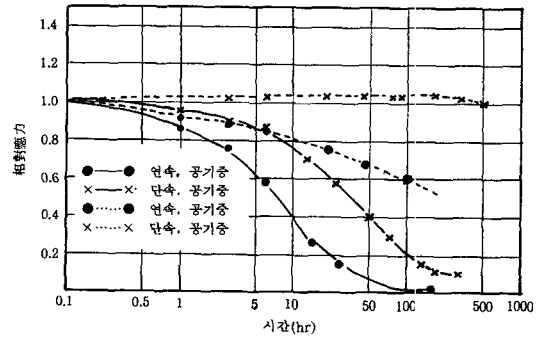


그림 8. EA/VCA: Polyamine系 가황물의 應力緩和曲線 (175°C)

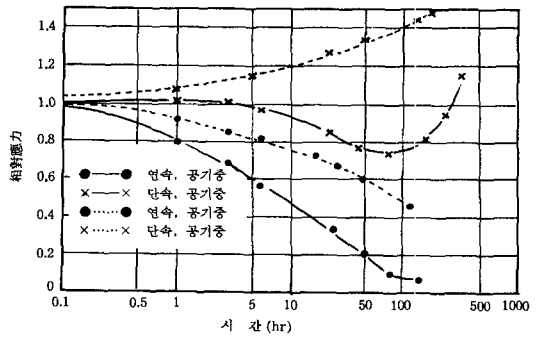


그림 9. EA/CVA: 비누/황系 가황물의 應力緩和曲線 (175°C)

2. 아크릴고무의 物性的 특징

(1) 내열성(내열노화성)

고무제품이 사용되는 환경온도는 대단히 광범한데 아크릴고무의 대상이 되는 온도는 보통 100~200°C의 고온 분위기이다. 아크릴고무는 연속사용으로 150~175°C, 斷續사용에서는 200°C 정도까지 견디며 내열성으로서는 弗素고무나 실리콘고무에는 미치지 못하나 grade의 선택에 따라서는 -40°C~200°C의 온도범위에서 사용이 가능하다. 각종 내열성 합성고무에 대하여

사용가능한 온도범위와 상대가격을 보면 그림10과 같다.

高温空氣中에서는 老化의 舉動에는 熱硬化型和 熱軟化型 및 이들의 中間인 것이 있다. 아크릴고무의 경우에는 일반적으로는 熱硬化型을 취하는데 1部 grade에서는 사용하는 加黃劑系나 노화방지제의 종류등에 따라서는 노화의 초기에 약한 熱軟化型을 거치는 경우도 볼 수 있다.

(2) 내유성(耐熱油노화성)

아크릴고무의 내유성은 鑛物油系의 潤滑油나 燃料油에 뛰어난다. 그러나 不燃性作動油, 젯트엔진유, 브레이크유 등의 合成油에는 膨潤이 크고 내유성이 없다.

내유성은 팽윤이나 수축에 의한 물리적인 영향과 산화방지제나 極壓劑 등의 添加劑 및 油分子의 劣化生成物에 의한 가수분해 등의 화학적인 영향을 받으며 高温油中에서의 舉動은 공기중에서와 다르다. 前者의 팽윤이나 수축은 base油中の 組成에 기인하고 있으며 팽윤유에 대한 膨潤度는 base油中の 芳香族系의 함유량에 좌우된다(그 척도로서 aniline point가 사용된다). aniline point를 기준으로 한 각종 고무의 사용범위를 보면 그림11과 같으며 대표적인 油에 대한 아크릴고무의 내유성을 들면 表10과 같다.

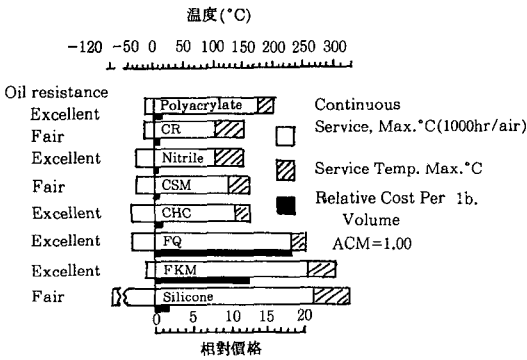


그림 10. 各種내열성 합성고무의 사용가능 온도범위와 상대가격

表 10. 아크릴고무의 각종 오일 침지시험 (시험조건 : 150°C × 70 hr)

오일의 명칭	경도변화	인장강도 변화율 (%)	신장율의 변화율 (%)	용적변화율 (%)
ASTM No. 1 오일	+ 1	- 4	-16	+ 0.4
ASTM No. 3 오일	- 8	-25	-18	+14.2
昭石기어油 # 2090	+ 1	- 4	-16	+ 3.3
昭石기어油 # 5090	- 3	- 5	+ 7	+ 3.8
다후니 모터오일 # 30	+ 3	+11	-38	+ 0.2
다후니 디젤엔진유 # 450	+ 3	-16	-31	+ 0.1
昭石 트릭 후루드 A	+ 1	+ 6	-26	+ 3.3
日鑛作動油 L - 150	+ 4	+15	-20	+ 2.0
다후니 머신오일 JIS 1호	- 8	-28	-31	+11.0
富士 하이머틱스 후루드 A	- 4	-17	-19	+ 7.2
경유 JIS 1호 40°C × 70 hr	- 6	-20	+ 2	+ 6.8
중유 JIS 1호 40°C × 70 hr	- 6	- 7	+11	+ 6.4
리퍼렌스 오일 B *	-11	-41	-42	+23.6

* 이소옥탄 70 } 30°C × 70 hr
 토루엔 30 }

그러나 E/A 및 “超耐寒” ACM grade 가운데는 主成分 monomer成分의 구성에 기인하여 클로로프렌고무에 가까운 耐油膨潤을 나타내는것이 있으므로 주의해야 한다.

한편 화학적 영향에 관하여는 아크릴고무는 산화방지제나 極壓劑등의 첨가제에 의하여 epichlorohydrine 고무나 실리콘고무와 같이 가수분해를 일으키는 일은 없으며 또 鎖間의 절단에 의한 軟化현상도 일어나지 않는다. 아크릴고무의 耐熱油老化學動은 熱 및 高温熱化油에 의한 硬化現象이 主體이지만 110°C 부근에서 분해가 현저하게 되어 sludge의 推積이 증가하며 대부분의 고무가 사용하기 어려운 gear油에서도 연속사용

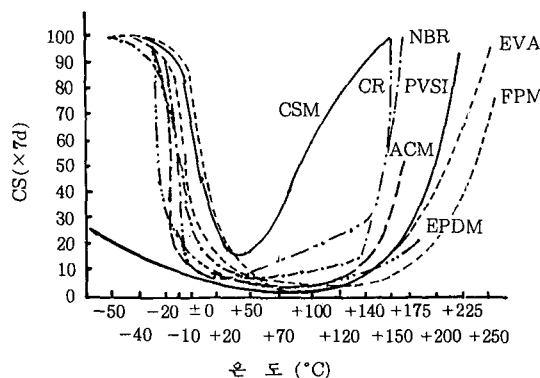


그림 12. 각종 합성고무의 압축영구줄음 특성

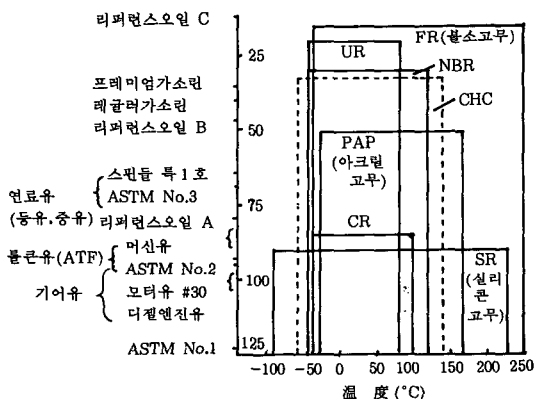


그림 11. 아크릴고무의 온도범위와 오일에 대한 사용범위

130°C, 斷續的으로는 150°C 이상의 고온조건에서도 견딘다.

(3) 압축영구 줄음율

아크릴고무는 고온에서의 압축영구줄음율이 좋은 편이지만 가황계의 종류에 따라서 비교적 광범위하게 분포하므로 적절한 가황계의 선택이 중요한 문제가 된다. 한편 일부 새로운 아크릴고무 grade는 CS 20% 이하 (150°C+70hr, 25% 압축)도 가능한 것은 특필할만 하다.

(4) 내후성 내오존성

아크릴고무는 polymer 分子中에 不飽和結合이 없으므로 본질적으로 내후성과 내오존성이 뛰어나다.

Ⅶ. 아크릴고무의 내열성과 배합설계의 지침

아크릴고무의 배합설계를 생각할 때의 기본적인 순서를 그림 13에 도시하였다.

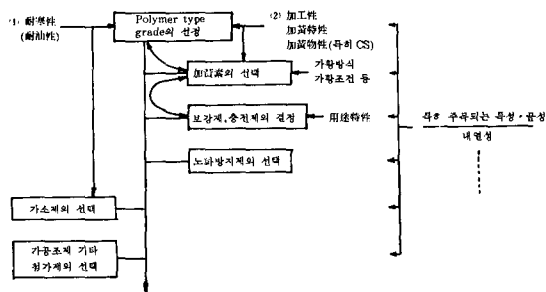


그림 13. 아크릴고무의 배합설계 순서

일반적으로 저온특성의 요구레벨을 고려하여 polymer grade의 “耐寒性 class”를 결정하는 것이 최초이다. 다만 이때 가소제를 첨가하여 低温特性을 개선하는 방법도 가끔 취해진다. 일반적으로는 가소제를 10phr 첨가하므로써 T_b는 5~10° 내려가므로 “標準grade” × 可塑劑 → “耐寒 grade” “耐寒 grade” × 可塑劑 → “超耐寒 grade”의 對應이 된다.

이렇게 polymer의 “耐寒class”가 결정되면 다음에는 加黃系를 고려하고 가공성, 성형성, 가황특성, 가황물성(특히 압축영구줄임율이 문제가 되는 일이 많다) 등의 要求特性/物性에 적합한 폴리머의 type, grade의 선정으로 들어간다. 그렇게 한후 가황제계의 선택, 보강제, 충전제의 결정, 노화방지제의 선택을 하고 또 필요에 따라서는 가스제, 가공조제 기타 첨가제에 대하여도 순서대로 검토하여 나간다.

이상은 어디까지나 기본적인 순서이고 특히 주목되는 물성이 있을 때에도 각 과정에서 그 점을 강조하여 배합설계를 진행하면 된다.

그리하여 여기에서는 주목하는 특성이나 물성을 내열성으로 하여 아크릴고무의 배합설계상의 지침을 구체적으로 설명하고자 한다. 내열성은 狹義로는 내열노화성(대부분의 경우 공기중에서)을 말하는것이 보통인데 아크릴고무에서는 용도특성면에서 보아 이 내열노화성 이외에 高溫下의 내유성, 압축영구줄임율등에 대하여도 병행하여 검토해야 하는 경우가 많으므로 여기에서는 이들 물성을 포함한 廣義의 내열성의 觀點, 바꾸어 말하여 내열노화성 및 압축영구줄임율의 두가지에 주목하기로 한다.

1. Polymer의 type, grade의 선정과 가황제계의 선택

아크릴고무에서는 일반적으로 저온특성이나 내유성 등의 특성은 폴리머의 主成分 monomer성분의 구성에 의하여 거의 결정이 되는데 다른 태반의 특성이나 물

성은 가황제, 결국은 폴리머의 架橋 site의 종류와 가황제계의 組合에 의존하는 부분이 크므로 이 두가지 항목에 대하여 주로 검토하는 것이 바람직하다.

(1) CEVE 塩素基 type

현재 이 type의 시판 grade로서는 表10의 2grade (Noxtite A-1095, Noxtite PA-212)를 들 수 있으며 表11에 열거한 4가지 종류가 이들의 실용적인 가황제제로서 알려져 있는데 내열노화성, 압축영구줄임율, 틀가공성(粘着등), 生地의 저장안정성등의 점에서 ① hexamethylene diamine carbamate(HMDAC) / 二鹽基性亞燐酸鉛(DBLP)系 및 ② 스테아르산칼륨/촉진제 TRA/촉진제 DEU 또는 EU系의 2종이 특히 좋은 편이다.

HMDAC/DBLP系(0.75~1/3~5phr) 가황에서는 架橋反應에 의해서 발생하는 염산의 捕捉劑로서 작용하는 DBLP의 첨가량에 따른 가황물의 열노화 저동이 어느정도 변화한다.

결국 이 가황제에서는 열노화의 초기에 비교적 강한 軟化型의 老化舉動을 취하고 이어서 硬化型으로 변하여 가는 특징이 있다. DBLP는 이 軟化型 劣化를 輕減하는 방향으로 작용하므로 DBLP 첨가량을 3phr 및 5phr로 했을 때를 비교하여 보면 일반적으로는 前者에서는 E_B維持에 유리하고 후자에서는 T_B유지에 유리한 결과가 얻어진다. 또 이 type에 국한된 것만은 아니고 아크릴고무 전체에 대한 것이지만 “耐寒grade”에서는 “標準grade”에 비하여 主成分 monomer의 組成構成에 起因하여 熱老化舉動은 硬化型에의 移行傾向을 나타내

表 11. CEVE 塩素基 type의 主加黃劑系와 그 耐熱性

加黃劑系	耐熱老化性		압축영구줄임율	기 타 특 징
	표준그레이드	내한그레이드		
HMDAC/DBLP	優	良	良	틀가공성, 내스코오치성, 저장안정성 양호, 가황속도 약간 小
촉진제 EU/Pb ₃ D ₄	可	可~劣	可~劣	틀가공성 양호, 가황속도 중간
triethylene tetramine / 촉진제 DM	優	良	可	틀가공성 떨어짐(점착) 저장안정성 떨어짐. 금속부식 있음.
스테아르산 칼륨 / 촉진제 TRA / 촉진제 DEU 또는 EU	優	良	優~良	틀가공성, 내스코오치성, 저장안정성 양호, 이형성 양호, 가황속도 약간 小

므로 예를 들면 Noxtite PA-212를 HMDAC/DBLP系 가황을 하였을 때는 DBLP의 첨가량은 너무 많지 않도록 하는편이 내열노화성면에서 오히려 좋다.

스테아르산칼륨/촉진제 TPA/촉진제 DEU 또는 EU系(3~5 phr/0.3~9.5phr/0~2 phr) 가황에서는 熱老化學動은 보통 硬化型을 취하는데 사용하는 노화방지제의 종류에 따라서는 老化초기에 약한 軟化型을 거치는 때도 있다. 가황촉진제 성분인 thiourea 誘導體는 내열노화성의 개선에도 연결되므로 유리하기는 하지만 보다 낮은 압축영구줄음율을 회망할 때에는 配合量을 규제하지 않으면 안된다.

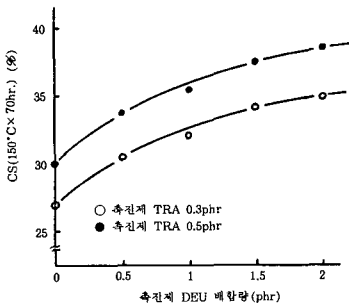


그림 14. Noxtite PA-212: 스테아르산 칼륨 / 촉진제 TRA / 촉진제 DEU系 가황에 있어서 촉진제 DEU 배합량과 압축영구줄음율의 관계

또 가황촉진제 성분으로서는 guanidine 類나 다른 鹽基性促進劑도 사용되는데 내열성에서는 thiourea 유도체에 비하여 반드시 優位性에 있다고 할 수는 없다.

(2) 活性鹽素基 type

이 type의 시판 grade는 表1에서 보는 바와 같이 9grade나 되는데 이들 가운데 架橋 site monomer가 공표된 것은 cyanacryl grade 뿐으로 클로로酢酸 비닐(VCA)은 사용되고 있다. Hycar grade나 Noxtite grade의 架橋 site monomer는 공표되어 있지 않으나 어떤 종류의 α-chloro acryl基 含有 monomer나 chloromethyl styrene등 가운데에서 선택되었다고 보면 된다. 이 type에 속하는 아크릴고무의 최대 특징은 架橋 site基의 反應性이 매우 높기 때문에 다른 type과 비교해서 가황속도가 크고 離型性이 뛰어나며 일부 grade에서는 2차가황을 생략해도 될 것이라고 알려져 있다.

이 type grade의 가황제계로서는 ① 비누/황계 ② 비누/촉진제 TRA系 ③ diamine carbamate(HM

DAC, methylene bis cyclohexylamine carbamate 등) ④ 有機 carboxyl 酸암모늄鹽(안식향산염, adipine 酸鹽등) 등이 알려져 있는데 같은 가황제계에 의해서도 내열노화성과 압축영구줄음율은 물론이고 가황 특성에도 상당한 차이가 나타난다. 위의 4가지 종류의 가황제계를 同一 grade로 비교했을 때의 일반적 특징과 경향을 보면 表12와 같은데 이 가운데는 비누/황系(3~5/0.2~0.5phr)가 가황특성, 내열노화성, 압축영구줄음율, 내스코치성등의 각 특성이 뛰어나기 때문에 가장 대표적인 가황제계로 알려져 있다. 이 가황제계에서는 비누성분으로서는 보통 스테아르산 칼륨이나 스테아르산나트륨이 사용되며 이 두가지의 배합비를 조정하므로써 가황속도-스코치성의 균형을 취하고 있다. 일반적으로는 스테아르산칼륨쪽이 내열노화성과 압축영구줄음율에는 다소 유리하다고 하는데 거의 차이가 없다고 보아도 된다. 비누 배합량은 各社 grade에 따라 最適量이 다른데(polymer 中の 結合鹽素 含量이 다른데 基因) 過配合은 내열노화성과 압축영구 줄음율의 劣化를 초래하게 되므로 피하는 것이 좋다.

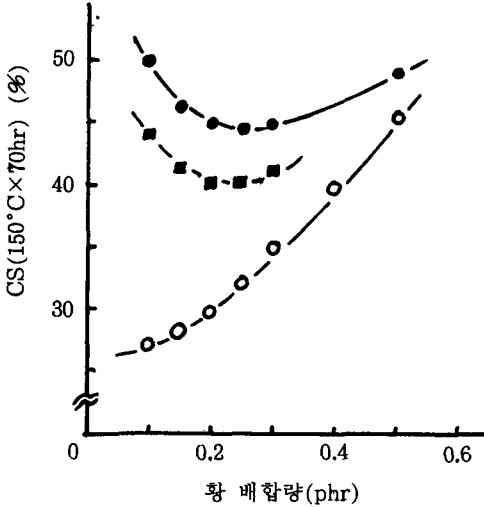
黃 配合量에 대하여는 0.5 phr까지의 범위면 내열노화성에 있어서는 불리할 것이 없으나 압축영구줄음율에서는 배합량이 적은 것이 바람직하다(그림 15).

시판되고 있는 grade의 熱老化學動을 비교하면

表 12. 活性鹽素基 type의 主 加黃劑系와 그 특징

가황제 계	특 징
비누 / 황	내열노화성, 압축영구 줄음율 양호, 가황속도大, 대표적인 가황제계라 할 수 있음. 기타 이형성, 금속부식 성도 양호.
비누/촉진제 TRA	내열노화성, 압축영구줄음율은 비누/황계 가황제에 비하여 약간 떨어지나 비교적 양호. 가황속도는 약간 小, 내스코오치성은 향상한다. 기타는 비누/황계 가황과 비슷하다.
有機카르본산암모늄 디아민카아바메이트	내열노화성, 압축영구줄음율 양호, 그러나 스코오치가 잘 생긴다. CEVE 鹽素基 type과 같은 DBLP의 첨가는 加黃을 저해하며 물성의 저하를 초래한다. 내수성 양호.

Noxtite grade 및 Hycar grade에서는 사용하는 노화방지제의 종류에 따라서는 일시 약간 軟化性을 거치는 때도 있는데 보통은 일반적인 中間→硬化型이다.



- HAF black 50phr 170°C×10min. 프레스가황
- HAF black 50phr 150°C×15min. 오븐가황
- HAF black 50phr 170°C×10min. 프레스가황
- FEF black 50phr 170°C×10min. 프레스가황

그림 15. Noxtite PA-401 : 비누/황계 가황에 있어서 황의 배합량과 압축영구줄음율 관계

이에 대하여 cyanacryl grade에서는 비교적 강한 연화형(다만 cyanacryl C는 硬化型)을 거친다. 이 때문에 T_B維持率에 불리하기 쉬우므로 이 개선방법이 두세가지 제안되어 있다.

비누/황계 가황에 의한 Noxtite 活性鹽素基 type grade의 耐熱性 레벨을 보면 表13과 같다.

表 13. 비누/황계 가황에 의한 Noxtite PA-400 계열의 내열성 비교

그레이드명	내 열 성		기 타 특 징
	내 열 노화성	압축영구 줄음율	
Noxtite PA-401	優	良	가황속도大, 오차가황의 생략도 가능.
Noxtite PA-402	良	良	

(3) Epoxy基 type

이 type은 前에는 미국에서도 제조되었으나 현재는 일본의 3個社에서만이 공급되고 있다. 그러나 polymer에는 halogen을 함유치 않으므로 본질적으로는 金屬腐蝕性이나 金型汚染性에는 가장 우수한 type이며 가황속도도 CEVE 鹽素基type 보다 크다. 시판 grade는 表1에서 열거한 9grade가 있다. 어느것이나 架橋 site monomer는 공포되어 있지 않는데 acryl酸 glycidyl(GA), methacryl酸 glycidyl(GMA), acryl glycidyl ether(AGE)의 어떤 것이 共重合되어 있다고 보면 된다. 그러나 일반적으로는 가황물의 내열성은 glycidyl ester系(GA, GMA)와 glycidyl ether系(AGE)에서는 舉動이 비교적 다르게 나타난다. 특히 가황제계로서 有機카르본酸암모늄을 사용하였을 때에 현저하며 내열노화성과 압축영구줄음율은 ether系 쪽이 數段 우위에 있다(表14).

Epoxy基 type의 가황제계 type으로서는 ① dithio carbamine 酸鹽系, ② 有機카르본酸암모늄鹽系, ③ diamine carbamate系, ④ 스테아르酸칼륨/축진제 TRA系의 4종이 각 grade에 공통적인 것이라고 쓰

表 14. 에폭시基 type의 主 加黃劑系와 그 내열성 비교

가 황 제 계	내 열 성				기 타 특 징
	에 스텔 계		에 텔 계		
	열노화	압축영구 줄음율	열노화	압축영구 줄음율	
디치오카아바민 酸鹽 (축진제 PZ)	良 可	可~劣 可~劣	優 良	良~可 可	를 가공성, 내스코오치성, 저장안정성 양호, 가황속도 약간小. 가황시 부름이 있음.
有域카르본酸 암모늄鹽 (안식향산 암모늄)	良 可	可~劣 可~劣	優 優	優~良 優~良	가황속도 중간, 가황시 암모니아 냄새가 나며 또 배합량이 많을 때에는 부름이 생긴.

상단 : 표준 그레이드, 하단 : 내한 그레이드

여지고 있는데 일반적인 목적으로는 이 가운데

dithiocarbamate 酸鹽系 (1 ~ 4 phr)

유기카르보네이트염계 (1 ~ 4 phr)

이 많이 사용된다.

Dithio carbamate 酸鹽系 가황에서는 거의 촉진제 PZ가 일반적이고 이 가황계에 의한 열노화거동은 에틸계에서는 中間→硬化型으로 되는데 비하여 에스테르계에서는 비교적 강한 경화형이 되며 E_B 維持性에 문제가 생기기 쉬우므로 이를 개선하기 위하여는 노화방지제의 선택이 중요하게 된다.

有機카르보네이트염계 가황에서는 보통 안식향산 암모늄을 사용하는 것이 일반적이다. 이 때의 열노화 거동도 에스테르계나 에틸계에서 다르며 그 경향은 위의 dithio carbamate 酸鹽系 가황때와 마찬가지로이다. 이 가황계의 특징은 에틸계에 있어서 내열노화성 및 압축 영구줄음율의 우수함에 있다.

(4) Carboxyl 基 type

이 type 에 속하는 시판 grade 로서는 E/A의 Vamac 2 grade(B-124, N-124)가 해당된다. B-124는 Carbon masterbatch(SRF black)이고 N-123은 백색系 masterbatch(Coloidal silica)의 형태를 취하고 있는데 polymer 는 동일하다고 본다. 내유성은 다량의 에틸렌을 共重合하고 있으므로 클로로프렌고무에 가까운 레벨에 있으나 저온특성과 내마모성이 우수하며 아래의 가황계와 잘 어울려서 내열성도 우수하다는 것이 특징이다. 가황제계로서는 表15에서 보는 바와 같은 polyamine 系가 적합하다.

Vamac B-124 에 있어서 내열노화성의 溫度——使用可能時間 특성을 보면 그림16과 같다.

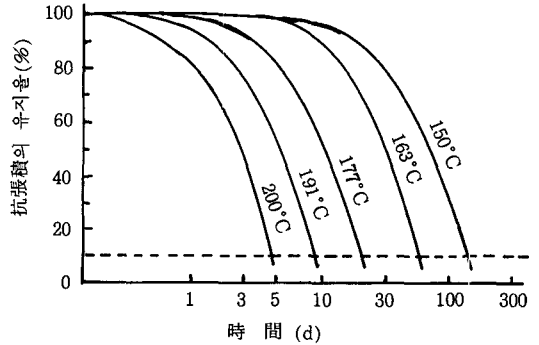


그림 16. 高溫時에 있어서 E/A Vamac 의 強度變化

Carboxyl 基 type의 아크릴고무의 가황방법이 대하여는 그 외에도 polyepoxy 화합물/염기성촉진제계, 폴리할로게노화합물/비누/염기성촉진제계등도 특별로 제안되어 있으며 어느 경우에도 내열성 특히 압축 영구줄음율이 뛰어난 가황물을 얻을 수 있는 이점이 있다.

(5) 기타 type

架橋site의 종류가 공표되어 있지 않기 때문에 위에서 분류되지 않은 市販 grade도 많으며 表9에서 보는 7개 grade 가 포함된다. 이때는 각 회사의 type마다 각각 가황계를 달리하고 있으나 압축영구줄음율 특성이 뛰어나다는 공통점을 가지고 있다.

(가) Noxite PA-500 series

아크릴고무 가운데에서는 가장 최근에 시판된 type으로서 非鹽素系이고 특히 압축영구줄음율에 있어서는 시판 grade 가운데 가장 뛰어나다. 또 사용되는 가황제계가 많이 제시되어 있어 가황특성, 耐스코오치성, 내열노화특성, 압축영구줄음율등의 요구특성이나 물성에 맞추어 선택할 수 있는 시스템으로 되어 있다. 대표적인 저압축영구줄음 가황제계를 들면 表16과 같다.

(나) Hycar 4050 series.

含鹽素 type인데 내열노화성과 압축영구줄음율이 비교적 우수하다. 이 type도 가황제계가 많이 제시되어 있으며 위에서 기술한 CEVE 鹽素基 type이나 활성염 소기 type의 가황제도 사용되지만 耐스코오치성이나 가황물성이 떨어지는 결점이 있기 때문에 보통은 비누/염기성 촉진제계 가황이 사용된다.

表 15. E/A Vamac 의 主 加黃劑系와 內熱性 比較

가황제 계	내 열 성		기 타 특 징
	내 열 노화성	압축영구 줄 음 율	
HMDAC/촉진제 DPG 또는 DOTG	優	優~良	가황속도 빠름, 스킨오치성 있음, 오차가황 생략 가능.
메틸렌디아닐린/촉진제 DPG 또는 DOTG	優	優	내스코오치성, 저장안정성 양호, 오차가황 생략 가능.

表 16. Noxtite PA - 500 계열의 主 加黃劑系와 내열성

가 황 제 계	표준 grade		내한 grade		기 타 특 징
	내 열 노화성	압축영구 줄음율	내 열 노화성	압축영구 줄음율	
CL-E-3/CL-E-4/AC-M-2/축진제 DPG	優~良	優	良	優	가황속도 중간 내스코오치성 약간 떨어짐.
CL-E-1/CL-E-4/AC-M-5	優	優	良	優	내스코오치성 양호 가황속도 中~小

表 17. Elaprim AR-150 계열의 主 加黃劑系와 내열성

가 황 제 계	표준 그레이드		내한 그레이드		기 타 특 징
	내 열 노화성	압축영구 줄음율	내 열 노화성	압축영구 줄음율	
제 4 급 압모늄鹽	優~良	優	良	優	가황속도 비교적 大, 스코오치성 현저, mineral filler 로는 가황을 저해.
축진제 OTBG	良	優~良	良~可	優~良	스코오치성 양호, 가황속도 小~中, 架橋밀도 비교적 大.
축진제 DOTG	良	良	良~可	良	스코오치성 양호. 가황속도 中, 열노화는 비교적 강한 軟化劣化型

(대) Elaprim AR-150 series

非鹽素系 ACM으로서 가황계로서는 表17에 열거한 세가지 종류가 일반적으로 사용된다.

2. 보강제와 충전제의 결정

아크릴고무는 비결정성 폴리머로서 순고무 배합물의 강도는 낮으며 또 主鎖는 飽和結合이기 때문에 강도를 높이는 데 한계가 있다. T_B 에의 효과는 다른 합성고무와 마찬가지로 粒子徑이 적고 表面活性이 큰 카아본블랙이 바람직하며 ISAF나 HAF 블랙의 보강효과는 크다. 그러나 내열노화성이나 압축영구줄음율에 대하여는 그림17에서 보는 바와 같이 반대로 粒子徑이 큰 S-RF, APF, FEF 블랙등이 유리하다.

실리카계의 보강제는 일반적으로 가황을 느리게 하며 보강효과도 카아본블랙에 비하여 적으며 배합설계가 어려운데 그림18에서 보는 바와 같이 내열노화성은 뛰

어나다. 다만 압축영구줄음율은 현저하게 떨어진다.

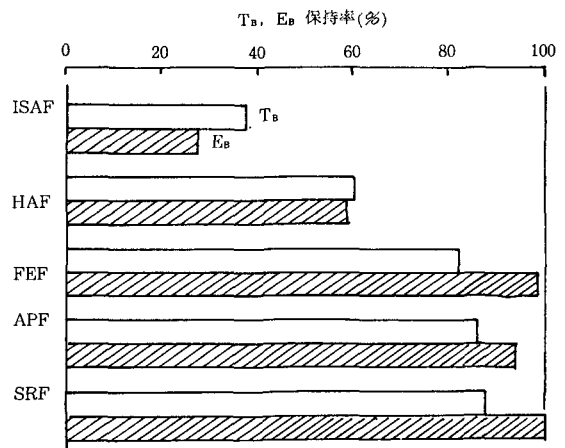


그림 17. 카아본 블랙의 종류와 내열노화특성 (Noxtite PA - 212 : 스테아르산 칼륨 / 축진제 TRA / 축진제 DEU系 가황, 카아본블랙 55 phr, 175 °C × 140 hr 熱老化)

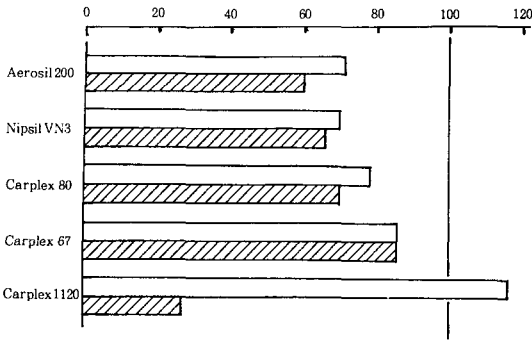


그림 18. 실리카계 보강제의 종류와 내열노화특성 (Noxtime PA-212 : 스테아르산 칼륨 / 촉진제 TRA / 촉진제 DEU 계 가황, 실리카계 보강제 55 phr . 175°C × 140 hr 熱노화)

3. 노화방지제의 선택

아크릴고무는 130~150°C 이하의 내열노화성이 요구될 때에는 일반적으로 노화방지제를 사용하지 않을 때도 있으나 150°C를 넘을 때에는 노화방지제를 사용하지 않을 수 없으며 이 선택이 중요한 일이다. 노화방지제는 대별하여 amine계와 phenol계가 있는데 아크릴고무에는 일반적으로 amine계 가운데에서 선정된다. 내열노화성에 대한 노화방지제의 효과는 폴리머나 가황제, 보강제, 충전제등에 따라 다르며 또 제품의 요구특성에 따른 규제도 있으므로 그 선택에 있어서는 주의가 필요하다.

노화방지제의 선택에 있어서는 대상으로하는 폴리머와 그 가황제의 熱老化學動의 型을 알고 있으면 좋을 때가 많다. 종래 아크릴고무의 노화방지제로서는 β-naphthyl amine 계가 많이 사용되어 왔으나 이들이 발암성 문제로 제조중지된 이래 이를 대신할만한 노화방지제의 개발이 진행되어 왔으며 이들 성과에 따라 현재는 그림19에서 보는 바와 같은 3종의 노화방지제가 폴리머/加黃系의 熱老化學動에 따라 사용할 수 있도록 되었다. 예를 들면 시판 grade에서는 Noxtime A 1095(HMDAC/DBLP 계 가황)이나 cyanacryl R(비누/黃系가황) 등에서는 비교적 강한 軟化型의 熱老化學動을 취하므로 이들에 대하여는 경화성 노화방지제인 노방 RD(dihydroquinoline 계)를 사용하는 것이 바람직하다. dihydroquinoline 계의 노화방지제는 일

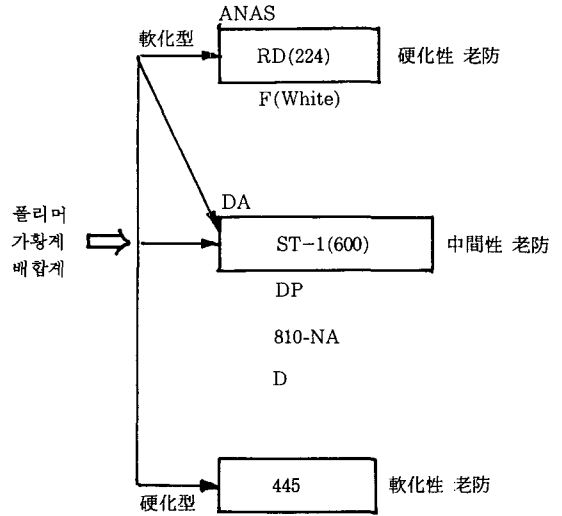


그림 19. 아크릴고무에 대한 노화방지제의 선택기준

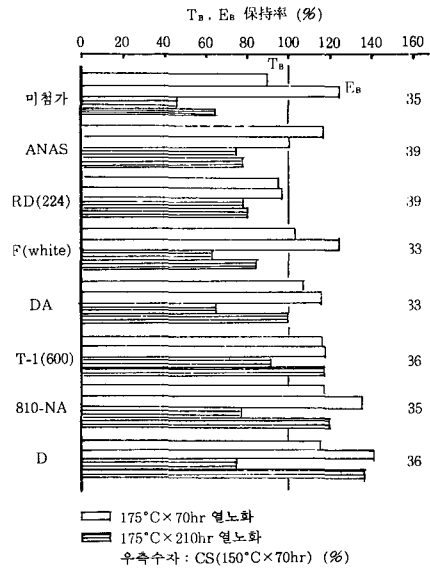


그림 20. Noxtime A-1095 : HMDAC/DBLP 계 가황에 있어서 내열노화성과 노화방지제의 효과(노화방지제 2 phr)

반적으로 압축영구줄음율을 악화시키는 경향이 있으므로 이들 예를 제외하고는 별로 사용되지 않는다. 기타의 아크릴고무 grade/가황제의 조합에 대하여는 p-phenylene diamine 계의 노방 ST-1(600) (diaryl-p-phenylene diamine) 또는 diphenylamine 계의 老防 445(4,4'-bis(4-α, α-dimethyl benzyl) diphe-

nyl amine)를 각각의 熱老化舉動에 비추어 선택하면 좋으며 필요에 따라서는 병용하는 일도 있다. 이상이 아크릴고무의 노화방지제 선택에 대한 기본이다.

적으로하여 노방 TNP 1phr의 併用을 권장하고 있는 예도 있다. 그림22에서 보는 바와 같이 老防 TNP의 併用に 따라 硬化熱化型이 輕減되어 T_B 維持性이 향상되었음을 알 수 있다.

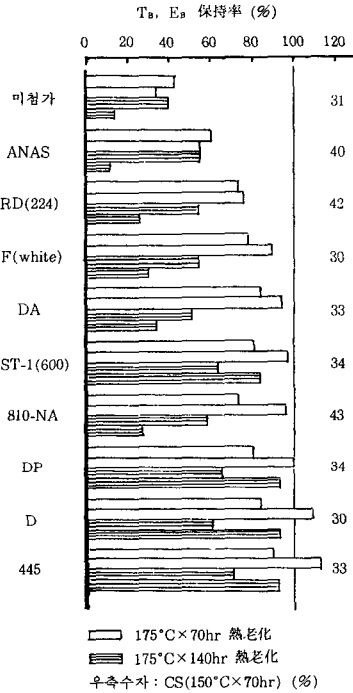


그림 21. Noxtite PA - 212 : 스테아르산칼륨 / 촉진제 TRA / 촉진제 DEU系 가황에 있어서 내열노화성과 노화방지제의 효과 (노화방지제 2 phr)

8. 가소제의 선택

아크릴고무에 있어서 가소제의 사용은 저온특성의 개선을 목적으로 하는 경우가 가장 많으나 기타 compound의 粘度調整 粘着性的의 附與, 보강제, 충전제의 高充填化, 耐油膨潤度の 조절등의 목적으로도 사용된다. 일반적으로 가소제는 가황물의 화학적 酸化劣화에 직접 영향을 미치는 일은 적으며 그들 자신이 고온에서 揮散하므로써 硬化되는 것이 문제가 된다. 따라서 특히 내열성을 고려한 배합설계를 할 때에는 가소제의 휘발성을 고려하지 않으면 안된다.

揮發性은 고무표면에 있어서의 有効증기압과 고무내부에서 表面으로의 移行速度에 따라 결정된다. 각종 가소제의 140°C에 있어서의 揮發減량을 보면 그림 23과 같다.

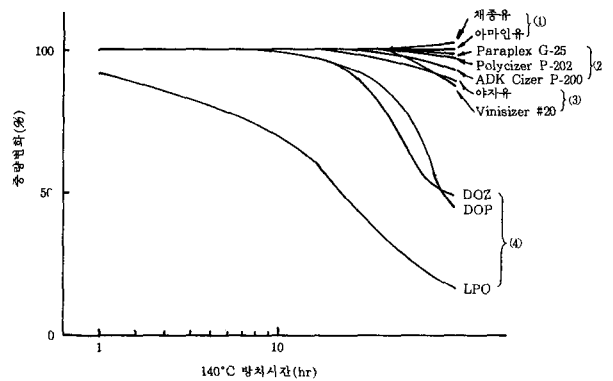


그림 23. 140°C에서 각종 可塑劑와 軟化劑의 重量 변화

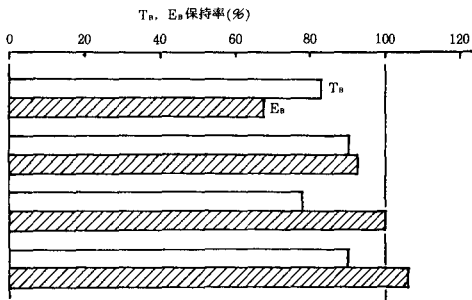


그림 22. Noxtite PA - 502에 대한 내열노화성과 노화방지제의 병용효과 (175°C x 70 hr 열노화) (CL-E-3 / 촉진제 DPG 계 가황)

Paraplex G-25, polyester MW 8000 Rohm & Haas.

Polycizer P-202, Sebacic type polyester MW 8000. 大日本인크

ADK Cizer P-200, Adipic type polypropylene MW 2000 旭電化.

Vinimizer # 20. Ditridecyl phthalate

DOZ, Dioctyl azelate

또 type grade에 따라서는 예컨대 Noxtite PA-500 series와 같이 熱老化時의 T_B 維持性的의 向上을 목

表 18. Noxtite PA - 502 에 대한 가소제의 첨가효과와 내열노화성

배 합					
Noxtite PA - 502		100			
HAF black		75			
스테아르산		1			
노화방지제 445		2			
노화방지제 TNP		1			
Cheminox CL - E - 3		2			
Cheminox CL - E - 4		0.5			
Cheminox AC - M - 2		0.7			
가황촉진제 DPG		2			
가 황	1 차 가황 : 180 °C × 10 min. 프레스 가황 2 차 가황 : 150 °C × 15 hr. 오븐 가황				
가 소 제 (20 phr)	가열감량 (2 차 가황 시) (%)	저온특성 175 °C × 70 hr 열노화			
		T_b (°C)	T_B ch (%)	E_B ch (%)	H_S ch (JIS A)
미 첨가	1.53	- 23	- 17	- 4	+ 5
Thiokol TP - 759 (ether · ester 계)	1.67	- 37	- 16	+ 9	+ 6
Plastikator 85 (ether · thioether 계)	1.88	- 37	+ 4	- 26	+ 15
아테카사이저 PN - 250 (Polyester 계)	1.37	- 31	- 17	+ 7	+ 4
Polycizer W - 320 (Polyester 계)		- 33	- 21	+ 12	+ 4
Thiokol TP - 90 B (Polyester 계)		- 41	- 14	- 32	+ 10
리포눅스 NCK (비 이온 계면 활성제)		- 32	- 8	+ 8	+ 4

DOP, Di-n-octyl phthalate

LPO Light process oil

또 같은 정도의 휘발성을 가소제도 폴리머와의 相溶性에 따라서 고온하에서 고무로 부터 휘산되는 量이 영향을 받게 된다.

VIII. 結 言

EPDM과 아크릴고무의 내열성에 대하여 다른 고무와의 차이와 실용하기 위한 기초적 기술에 대하여 기술하였다. 뛰어난 여러가지의 特性이 일반에게 널리 알려져 있으며 대표적 특수고무로서의 위치를 굳힌 EPDM은 앞으로도 점점 용도가 확대되어 갈것으로 보인다. 배기가스 규제에 수반한 자동차 엔진의 高温化나 省燃費에 따르는 輕量化, 省에너지 省자원에 따르는 長期壽命의 要求나 슬라시스템등에의 이용등 EPD-

M의 내열성을 위시한 뛰어난 특성이나 低比重性を 활용할 용도는 많이 있다. 앞으로도 폴리머 메이커에서는 수요자의 새로운 요구를 충족시키기 위하여 지속적인 폴리머의 개발이나 품질개선을 위한 노력이 계속될 것이며 따라서 배합이나 가공기술면에 있어서도 수요자와 더불어 한층 노력이 경주될 것이라고 믿는다.

{참 고 문 헌}

- 1) 播田實隆一등 : 日ゴム協會誌., 53, 359 (1980)
- 2) 蝦名義昭 : 日ゴム協會誌., 53, 367 (1980)
- 3) 沖田泰介 : 合成ゴム加工技術全書 第7卷 “エチレンプロピレンゴム” 大成社刊 (1972)
- 4) 西澤仁 : 日ゴム協會誌., 44, 725 (1971)
- 5) 青島正志 : 日ゴム協會誌., 51, 273(1978)
- 6) 小田康博등 : 日ゴム協會誌., 51, 685 (1978)
- 7) 郷田兼成등 : 日ゴム協會誌., 51, 710 (1978)

형이어서 彈性이 없다. 따라서 收縮이라던가 바람들이 걱정도 거의 없고 칼렌더 시이팅을 하는 데는 理想的인 物質이다. 예전에 Gutta tissue라는 이름의 熱感應性 接着테이프의 元祖가 있었는데 製紙工場이나 가죽장갑의 接着테이프로 愛用되었었다.

이것은 特殊 칼렌더로 놀랄만큼 얇은 두께(1/1000 in 即 0.0025mm=2.5 μ)로 시이팅할 수 있는 唯一한 工業材料이다. 合成고무도 技術的으로 興味가 많지만 天然고무나 그 親戚별인 구타페르카에도 더욱 놀랄만큼 興味가 깊은 것이 있어 化學이나 物理的 研究와 함께 加工性的 應用이라는 問題도 잊지 말고 採擇하여 주기 바란다.

기타의 시이팅은 고무인 境遇와 달라서 溫度設定이 絕對條件이 된다. 一定 溫度의 恒溫槽를 칼렌더 輪에 設置하고 기어펌프로 連續的으로 輪內를 循環시켜서 溫度를 嚴密하게 一定하게 하지 않으면 안된다. 이것은 熱可塑性 物質의 嚴格性이지만 이것에 비하면 고무는 彈性和 熱可塑性의 특기와 같은 것이므로 생각하기에 따라서는 融通이 듣는 代身에 反面制御도 어려울진다는 것일 것이다.

3.9 칼렌더 以外에의 시이팅法

칼렌더作業은 아니지만 요즘은 시이팅하는 方法에 칼렌더가 아닌 押出方式으로 T型 또는 切取型이 採擇되어 가고 있다.

T型은 T다이프라고도 불리며, 다이先端이 T字狀으로 擴大되어 나비가 넓고 脍, 두께가 있는 시이트를 뽑아 내는 方法이며 그 代表的인 例는 타이어트레드 生地를 시이팅하는데 應用되고 있다.

切取型은 中空의 고무호오스狀으로 押出된 生地의 一部를 切開하여 平面狀의 시이트로 뽑아 내는 方式으로 플라스틱(특히 PVC) 分野에서 開發된 것인데 고무分野에서도 開發 應用的 氣運이 있다.

本講義의 칼렌더作業과는 直接 關係가 없으므로 오직 比較 參考하는 程度로 그칠런다(表 15)

表 15로 보면 確實히 押出法이 優良하다. 그러나 플라스틱과는 달라서 고무인 境遇는 收縮이나 바람들이와 같은 問題 때문에 複雜하므로 아직 當分間은 칼렌더시이팅의 新세를 지는 것이 많을 것이다. 그리고 假令 押出方式으로 바뀌더라도 칼렌더시이팅 技術이나 智識을 充分히 알고 있지 않으면 押出시이팅 技術에 成功을 거두기는 어려울 것이다. 技術의 進歩란 理論의 進歩와 달라서 突然變異는 하지 않는 것이다. 한거름 한거름 옛날의 科擧 목은 技術의 쌓임이라고 하는 着實하고 確實한 길을 걸어야 하는 宿命을 안고 있는 것

이다.

表 15 시이팅(칼렌더法과 押出法)의 比較 (○標가 有利)

項 目	칼렌더法	押出法
能力, 速度	○大	小(約 1/5)
價 格	高	○低(約 1/3以下)
從業員 數	多	○小(約 1/3)
放熱面積	大	○小
熱 容 量	大	○小
動 力	大	○小(1/3以下)
清掃의 難易	○易	難
織布에의	○可能	不能
코오팅(應用)		
機械의 取扱	要熟練	○容易
熱 入	必要	○不要
폼 파 운 딩	不能	○可能

參考: 칼렌더에 關한 中共의 用語

칼렌더	研光機
칼렌더링	研光作業
칼렌더 效果	研光效應
시이팅	壓片作業
더블링(貼合)	重合
토픽	貼裏
프릭손	磨入
엠보싱	壓紋

亦是 文字의 나라인만큼 造語의 混淆함에 머리가 수그러진다. 研光이란 光彩를 낸다는 뜻. 重合은 polymerisation 이라고 생각할지 모르나 聚合이라고 하는 混淆한 말이 따로 마련 되어 있다. 重보다도 聚쪽이 꼭 맞는 것 같다.

(第7講(未完))

P. 246 에서 계속

- 8) 紙屋南海夫: 合成ゴム加工技術全書 第12卷“アクリルゴム・エピクロルヒドリンゴム”大成社刊(1980)
- 9) 出口正太郎: 日ゴム協會誌., 47, 474 (1974)
- 10) J. F. Hagman et al: Rubber Age., 108, 29 (1976)
- 11) R. D. Demarco: Rubber Chem. & Tech., 52, 173 (1973)